

7 Elétron livre

Na aproximação adiabática (ou estática) separamos aproximadamente o Hamiltoniano do sólido na forma:

$$\hat{H}_{sólido} = \left\{ \hat{T}_L + \hat{H}_{LL} \right\} + \left\{ \hat{T}_e + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{eL}^{(0)} \right\} + \left\{ \hat{H}_{eL} - \hat{H}_{eL}^{(0)} \right\} \quad (1)$$

onde o índice (0) representa o Hamiltoniano de interação com os íons na sua posição de equilíbrio. O primeiro termo entre chaves representa a dinâmica dos íons a qual foi estudada até agora utilizando a aproximação quadrática, classicamente, considerando os termos anarmônicos nos seus efeitos qualitativos. O segundo termo entre chaves descreve a dinâmica dos elétrons com os íons em sua posição de equilíbrio, na rede cristalina, e o último termo descreve a interação entre os elétrons e a rede quando consideramos a dinâmica da mesma. No estudo da dinâmica da rede, vimos que em primeiro lugar precisamos conhecer a dinâmica do sistema. Para a seguir conhecermos as grandezas macroscópicas é necessário conhecermos também como o sistema se organiza uma vez em equilíbrio, isto é, como ocorre a ocupação dos estados. No caso da dinâmica da rede, essa situação obedecia as particularidades do sistema, em particular, respeitando os limites da aproximação adiabática, os átomos podem vibrar com amplitudes variáveis. Em linguagem de quase-partícula (fônons), não há nenhuma restrição quanto ao número de fônons que podem ser encontrados em um mesmo estado. Vamos agora nos ocupar do segundo termo entre chaves, isto é, da dinâmica dos elétrons no sólido (cristalino), desprezando a dinâmica da rede. O Hamiltoniano se escreve,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \hat{T}_e + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{eL}^{(0)} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{-Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (2)$$

onde N é o número de elétrons no sistema, onde na expressão 2 incluímos os elétrons de caroço, e M é o número de íons na rede. Esse problema envolve um total de $\sim 10^{23}$ partículas (elétrons). Tecnicamente, a solução é inviável. Embora possamos hoje resolver um sistema numérico com um razoável número de elétrons (algumas dezenas), isso está longe de reproduzir um sistema macroscópico. É necessário, portanto, buscarmos soluções aproximadas, partindo de suposições físicas razoáveis. A primeira observação que fazemos é que os elétrons de caroço estão, em geral, fortemente ligados aos íons (energias de centenas de eV até dezenas de keV). Suas funções de onda estão fortemente confinadas em torno do íon de origem. É de se esperar, portanto, que a vizinhança atômica pouco influencie esses estados. Quando tratamos os íons, portanto, estaremos daqui para frente considerando o núcleo positivo cercado pela nuvem eletrônica formada pelos elétrons de caroço. Os elétrons cuja dinâmica estaremos considerando serão os elétrons de valência. Obviamente, essa separação não é rigorosa e, muitas vezes, acoplamento com estados mais profundos

afeta os estados de valência. Com isso está claro que o potencial de interação íon-elétron tem que ser modificado por um potencial efetivo e mais suave. Se fizermos recurso a discussão sobre as ligações químicas que determinavam a condensação dos átomos, podemos considerar alguns sistemas que podem ter um tratamento inicial mais simplificado. Em particular, para metais, podemos imaginar que os elétrons estão livres, deslocando-se em torno de um potencial efetivo pouco interagente. Mesmo assim, temos que considerar as interações elétron-elétron. Parte dessa interação estará incluída no potencial efetivo. As interações elétron-elétron remanescentes serão desprezadas inicialmente. Esses efeitos serão incluídos gradativamente.

7.1 Elétrons livres

Partimos inicialmente da equação hamiltoniana dos elétrons na forma efetiva,

$$\hat{H}_{el}\Psi = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = E_t \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (3)$$

onde V_{eff} é o potencial efetivo de interação entre os íons e os elétrons, na aproximação adiabática e já incluindo o efeito dos elétrons de caroço. O hamiltoniano 3 pode ser separado em um hamiltoniano para cada elétron, independentemente:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}\psi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

e as energias do sistema será a soma das energias de cada elétron. O potencial efetivo, em geral, é obtido por meio de parametrizações de um funcional que expressa as propriedades de simetria do sólido cristalino. Os parâmetros podem ser obtidos por cálculos de primeiros princípios (pouco provável) ou obtidos por comparações com resultados experimentais.

A solução desse problema ainda pode ter dificuldades consideráveis. Antes de buscarmos modelos para o potencial efetivo, vamos considerar a aproximação dos *elétrons livres*. Esse modelo, embora pareça irreal, funciona surpreendentemente bem para alguns casos (em particular, metais alcalinos e semicondutores dopados, uma vez feito algumas parametrizações). O modelo de elétrons livres foi considerado inicialmente por Sommerfeld e Bethe em 1933. Anteriormente, sob um ponto de vista inteiramente clássico, já havia sido utilizado pro Drude (ver capítulos 1 e 2 do Ascroft&Mermin, ref. ??) no estudo de propriedades dos metais. O hamiltoniano se escreve agora,

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = E_t \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (5)$$

Para resolver a eq. 5 precisamos estabelecer as condições de contorno. Já nos deparamos com essa questão por ocasião da dinâmica da rede. Seguiremos um procedimento similar, e utilizaremos condições de contorno periódicas:

$$\begin{aligned}
\psi_i(x + L_1, y, z) &= \psi_i(x, y, z) \\
\psi_i(x, y + L_2, z) &= \psi_i(x, y, z) \\
\psi_i(x, y, z + L_3) &= \psi_i(x, y, z)
\end{aligned} \tag{6}$$

onde assumimos, sem perda de generalidade, uma simetria cúbica, para simplificar. A solução para um elétron da eq. 5 é,

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{7}$$

onde V é o volume da amostra (a função de onda está normalizada), \vec{k} é o vetor de onda,

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (l_x, l_y, l_z) \tag{8}$$

onde l_x, l_y, l_z são números inteiros que podem, em princípio, variar entre $-\infty$ e ∞ . No entanto, como discutiremos mais tarde, podemos descrever o sistema nos limitando a primeira zona de Brillouin, isto é, $L_i/2 \leq l_i \leq L_i/2$. O autovalor para o elétron não-interagente fica,

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{9}$$

A solução para o autoestado é encontrada na forma do produto das funções de onda de um elétron,

$$\Psi = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\dots\psi(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^N \psi(\vec{r}_i) \tag{10}$$

Aqui, no entanto, temos que introduzir uma informação fundamental que dispomos: *elétrons têm spin 1/2 e são férmions. O princípio de exclusão de Pauli* impede que mais do que um elétron possa ocupar o mesmo estado. Portanto, para cada estado indexado por \vec{k} podemos ter dois elétrons, um para cada spin. A função 10 não satisfaz o princípio de Pauli. Para isso é necessário antisimetrizar a função de onda 10. Pode-se mostrar (ver Lista de Exercícios 5) que

$$\Psi = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \psi_{p_i}(\vec{r}_i; \sigma_i) \tag{11}$$

onde a soma sobre p indica a soma sobre todas as permutações de n inteiros e explicitamos o spin σ do elétron.

Nos autoestados 10 e 11 não indexamos adequadamente a função de onda de um elétron. Sua indexação deve ser feita pelo vetor de onda \vec{k} . No entanto, existem infinitos valores para \vec{k} . É necessário encontrarmos um critério para o preenchimento desses estados. Para isso, vamos inicialmente definir um *número*

de ocupação $f_{\vec{k}}$ do estado indexado por \vec{k} e que pode ser 1 se o estado estiver ocupado e 0 se o estado estiver desocupado. Como a energia dos estados aumenta com o valor de k , a temperatura 0 K os estados são preenchidos gradativamente até um valor máximo k_F , conhecido como *vetor de onda de Fermi* com energia ε_F , *energia de Fermi*. O número de ocupação $f_{\vec{k}}$ assume valor unitário para todos valores de \vec{k} tais que $|\vec{k}| \leq k_F$ e zero para $|\vec{k}| > k_F$. Para uma descrição correta do estado fundamental do gás de elétrons livres a $T = 0$ K, temos que considerar o número de ocupação nos auto-estados 10 e 11. Voltaremos a esse ponto mais tarde.

Precisamos agora identificar os estados ocupados considerando os possíveis auto-estados do sólido, eq. 8, a partir da esfera de raio k_F , ou esfera de Fermi. A figura representa a situação que queremos considerar. Essa situação é similar a encontrada para os fônons e utilizaremos os resultados já discutidos, fazendo apenas referência às eventuais modificações. Seguindo os mesmos passos que fizemos para os fônons, calculamos a energia total do sistema utilizando a definição de densidade de estados, $D(\varepsilon) = dN/d\varepsilon$,

$$\begin{aligned} E_t &= \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}} f_{\vec{k}} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \varepsilon(\vec{k}) f(\vec{k}) \\ &= \int d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) \end{aligned} \quad (12)$$

A função de ocupação $f(\varepsilon)$ é uma função degrau, com $f = 1$ para $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ e zero para energias superiores. A densidade de estados, $D(\varepsilon)$ é,

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon=\text{const}} \frac{d\vec{S}_\varepsilon}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon|} \\ &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \end{aligned} \quad (13)$$

onde incluímos o fator 2 para levar em conta o spin e a integral em $d\vec{S}_\varepsilon$ é realizada no espaço \vec{k} , na superfície de energia constante.

Vamos calcular agora para o sistema de gases de elétrons livres:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \\ &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon(k)) \\ &= \frac{V}{\pi^2} \int d\varepsilon' \frac{1}{d\varepsilon'/dk} \frac{2m\varepsilon'}{\hbar^2} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \\ &= \frac{V}{\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \int d\varepsilon' \sqrt{\varepsilon'} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \end{aligned}$$

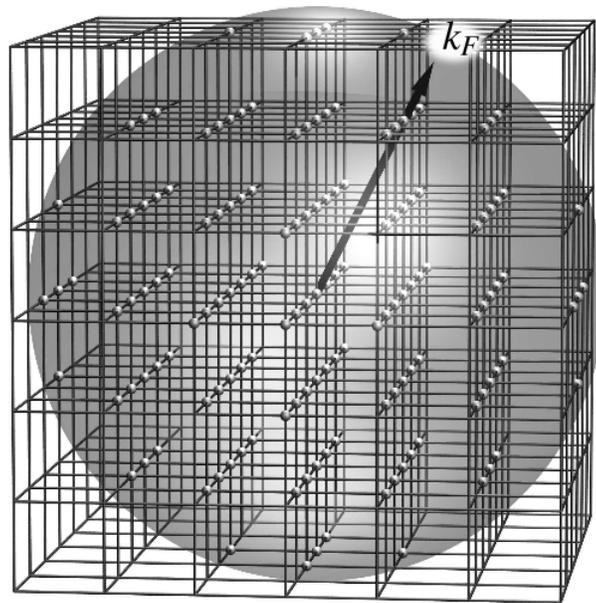


Figure 1: Estado fundamental do gás de elétrons livres obtido ocupando a esfera de estados no espaço k , com raio k_F .

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{2m\varepsilon} \quad (14)$$

Muitas vezes utilizamos a densidade de estados por unidade de volume, que chamaremos de $g(\varepsilon)$,

$$g(\varepsilon) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \sqrt{2m\varepsilon} \quad (15)$$

Podemos calcular o número de estados na esfera de raio k_F ,

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\vec{k}\sigma} f_{\vec{k}} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \\ &= \frac{V}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \end{aligned} \quad (16)$$

de onde podemos expressar o vetor de onda de Fermi em função da densidade de elétrons, $n = N/V$,

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (17)$$

É comum expressarmos a densidade de elétrons definindo uma esfera para o elétron livre a qual possui o mesmo volume que o volume por elétron, V/N . O raio dessa esfera, r_s , é,

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 \equiv \frac{V}{N} \implies r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{V}{N} \right]^{1/3} \quad (18)$$

A energia dos elétrons mais energéticos, isto é, que se encontram na *superfície de Fermi* é a energia de Fermi, ε_F , onde,

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (19)$$

Uma grandeza de importância que podemos também calcular é a velocidade dos elétrons que encontram-se na superfície de Fermi, v_F :

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (20)$$

Veremos mais adiante que os elétrons que encontram-se energeticamente longe da superfície de Fermi pouco contribuem para as propriedades eletrônicas. Isso porque os estados mais próximos em energia estão ocupados e o princípio de exclusão de Pauli os impede de absorverem energia (exceto em grandes valores). Consequentemente, muito frequentemente, as propriedades (em particular, de transporte) do material depende da densidade de estados no nível de Fermi, $g(\varepsilon_F)$,

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} \quad (21)$$

Construímos o estado fundamental partindo de um número de ocupação a $T = 0$, o qual garante que os estados menos energéticos são preenchidos primeiro. Podemos, nesse mesmo nível de aproximação, considerar que os estados excitados do sistema podem ser obtidos simplesmente alterando a ocupação dos estados pelos elétrons, deixando vazio um ou mais estados abaixo do nível de Fermi e preenchendo um número equivalente de estados acima do nível de Fermi. Para uma aproximação de elétrons não-interagentes, essa descrição sempre será possível.

Os resultados que obtivemos até agora são gerais, exceto pela expressão para a densidade de estados a qual depende dos autoestados do sistema. No entanto, os conceitos relacionados com o nível de Fermi são fundamentais e serão importantes sempre que estivermos considerando uma aproximação para elétrons não-interagentes, mesmo que o potencial efetivo seja incluído. Para um sólido cristalino, a indexação dos estados, como veremos, poderá ser feita por meio do vetor de onda \vec{k} . Para sólidos não-cristalinos, no entanto, isso não será possível.

7.2 Estatística dos elétrons não-interagentes - estatística de Fermi

Para continuarmos na nossa descrição do sólido nessa aproximação, precisamos agora introduzir a probabilidade de ocupação dos estados a temperaturas finitas. Para isso, começaremos com a função de probabilidade de um ensemble canônico:

$$P_n = Z^{-1} e^{-E_n/k_B T} \quad (22)$$

onde E_n é a energia do sistema em contato com um banho com o qual pode trocar energia. Vamos considerar agora que o subsistema pode também trocar partículas com o ambiente (número de partículas variável), ou seja, vamos considerar um *ensemble grand canônico*. Nesse caso, consideramos a probabilidade do subsistema encontrar-se no n -ésimo estado com N partículas. A função de probabilidade se escreve,

$$P_{nN} = Z_N^{-1} e^{-(E_{nN} - \mu N)/k_B T} \quad (23)$$

onde,

$$Z_N = \sum_{nN} e^{-(E_{nN} - \mu N)/k_B T} \quad (24)$$

μ é o potencial químico e está relacionado ao número de partículas (veremos seu significado mais adiante). Z_N é a *função de partição do ensemble grand canônico* e está relacionada com o potencial termodinâmico $\Omega = F - \mu N$ da mesma forma que a função de partição do ensemble canônico está relacionada com a energia livre F .

Vamos aplicar agora para o nosso sistema do gás de elétrons livres,

$$\begin{aligned}
Z_{gr} &= \sum_{\text{estados}} e^{-(E_t - \mu N)/k_B T} = \\
&= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_N=0}^1 e^{-\beta \sum_l n_l (\varepsilon_l - \mu)} \quad (25)
\end{aligned}$$

onde $\beta = 1/k_B T$, e utilizamos o fato que $N = \sum_l n_l$ e $E_t = \sum_l n_l \varepsilon_l$. Utilizando a identidade,

$$\sum_{n_1=0}^N \dots \sum_{n_M=0}^N \prod_{l=1}^M A_{ml} = \prod_{l=1}^M \left\{ \sum_{n_l=0}^N A_{nl} \right\} \quad (26)$$

temos,

$$\begin{aligned}
Z_{gr} &= \prod_l \left\{ \sum_{n_l=0}^1 e^{-\beta n_l (\varepsilon_l - \mu)} \right\} \\
&= \prod_l \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)} \right] \quad (27)
\end{aligned}$$

O potencial termodinâmico pode ser escrito na forma,

$$\begin{aligned}
\Omega &\equiv -k_B T \log Z_{gr} \\
&= -k_B T \sum_l \log \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)} \right] \\
&= -k_B T \int d\varepsilon D(\varepsilon) \log \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon - \mu)} \right] \quad (28)
\end{aligned}$$

Para encontrarmos a probabilidade de ocupação do estado, vamos calcular o valor médio de N ,

$$\begin{aligned}
N &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \\
&= \int d\varepsilon' D(\varepsilon') \frac{e^{-\beta (\varepsilon' - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\varepsilon' - \mu)}} \quad (29)
\end{aligned}$$

e podemos escrever,

$$n = \frac{N}{V} = \int d\varepsilon' g(\varepsilon') f(\varepsilon') \quad (30)$$

de onde temos,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (31)$$

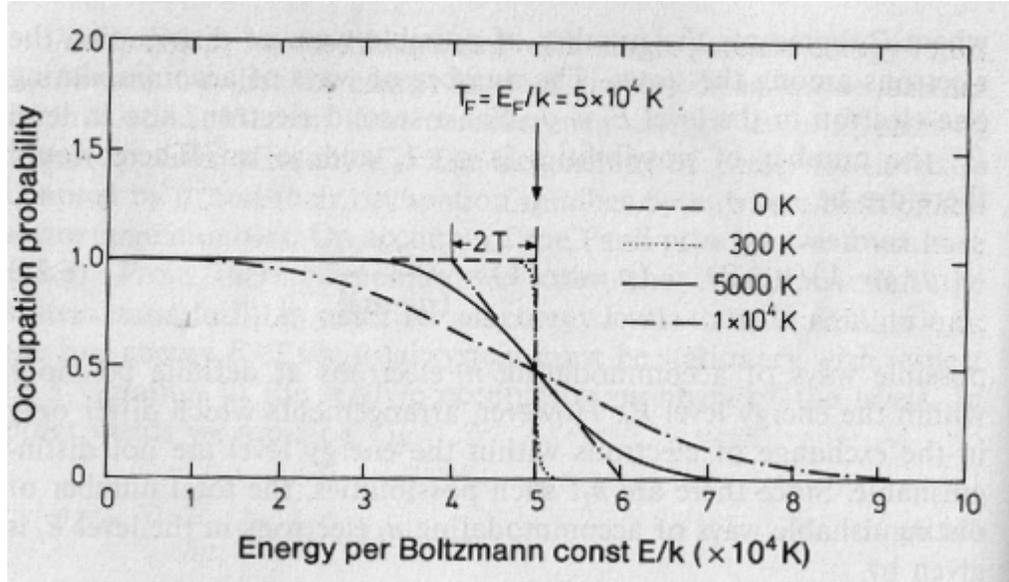


Figure 2: Representação esquemática da função f para vários valores de T . A temperatura de Fermi, $T_F = \varepsilon_F/k_B$ é de 5×10^4 K, que é um valor típico para metais.

é a *função de distribuição de Fermi-Dirac*, ou a *probabilidade de ocupação*. A função f está representada na fig. 2. Em uma rápida análise, podemos dizer que a temperatura é capaz de perturbar a ocupação dos estados numa faixa de energia de $2k_B T$ em torno da energia de Fermi, com os outros estados permanecendo com sua ocupação inicial. Este é um número importante, que discutiremos mais tarde.

Para os estados do gás de elétrons livres, indexados por \vec{k} , a função de Fermi pode ser escrita como uma função de \vec{k} :

$$f_{\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} + 1} \quad (32)$$

Podemos ainda calcular a energia total do sistema,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta \Pi}{\partial \beta} \Big|_{\mu} &= E_t - \mu N \\ &= \int d\varepsilon' D(\varepsilon') (\varepsilon' - \mu) f(\varepsilon') \\ \Rightarrow E_t &= \int d\varepsilon' D(\varepsilon') (\varepsilon' - \mu) f(\varepsilon') \end{aligned} \quad (33)$$

Vamos analisar os casos limites para o sistema. Os elétrons encontram-se no

limite clássico quando a probabilidade de um estado estar ocupado é expressa pelo fator de Boltzmann,

$$f(\varepsilon) \propto e^{-\beta\varepsilon} \quad (34)$$

Esse limite é atingido sempre que

$$f(\varepsilon) \ll 1 \implies e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \quad (35)$$

Essa condição é possível a altas temperaturas e quando $\varepsilon - \mu \gg k_B T$. Nesse caso, o sistema pode ser descrito na região de alta energias pela *estatística clássica de Boltzmann* e dizemos que os elétrons são *não-degenerados*. A probabilidade de ocupação dos estados é baixa e não é necessário se preocupar com a dupla ocupação, ou seja, com o princípio de exclusão de Pauli. Essa condição é satisfeita para baixas temperaturas (em relação a temperatura de Fermi) e para baixas concentrações. Nas demais situações, temos que utilizar a estatística de Fermi-Dirac, e os elétrons são *degenerados*. O limite quântico é atingido para baixas temperaturas e altas concentrações.

No limite $T \rightarrow 0$, a função de Fermi tende para a função degrau, $f(\varepsilon) \rightarrow \Theta(\mu - \varepsilon)$. Portanto, podemos identificar o potencial químico μ a $T = 0$ com a energia de Fermi.

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F \quad (36)$$

Esse limite é intrinsecamente quântico, com todos os estados abaixo da energia de Fermi encontrando-se ocupados. O potencial químico é determinado pelo número de partículas, de maneira que a equação 29 seja satisfeita. Pode-se mostrar (ver Ashcroft&Mermin, Apêndice) que o potencial químico é a energia necessária para acrescentar um elétron no sistema,

$$\mu = F(N + 1) - F(N) \quad (37)$$

onde $F(N)$ é a energia livre para o sólido com N elétrons livres.

A questão que temos que analisar é quando esses limites ocorrem nos problemas reais. Para isso é necessário colocarmos alguns números. Para os metais, temos em geral $n \sim 10^{22} - 10^{23} e/cm^{-3}$. Para esses valores, a energia de Fermi é de vários eV e a temperatura de Fermi da ordem de $10^4 K$. Sabemos que a temperatura ambiente $k_B T = 25 meV$. Portanto, podemos dizer que, numa primeira aproximação, os metais encontram-se altamente degenerados e é necessário trabalhar o problema no limite quântico. A tabela 1 mostra os valores da concentração de elétrons, energia de Fermi, vetor de onda de Fermi, temperatura de Fermi, entre outros, para alguns metais.

Element	Z	n (10^{22} cm^{-3})	k_F (10^8 cm^{-1})	\mathcal{E}_F (eV)	T_F (10^4 K)	v_F (10^8 cm s^{-1})	r_s/a_0
Li	1	4.60	1.11	4.68	5.43	1.28	3.27
Ag	1	5.86	1.20	5.50	6.38	1.39	3.02
Be	2	24.72	1.94	14.36	16.67	2.25	1.87
Al	3	18.07	1.75	11.66	13.53	2.02	2.07
Sn	4	14.83	1.64	10.22	11.86	1.89	2.22
Sb	5	16.54	1.70	10.99	12.75	1.97	2.14
Mn	4	32.61	2.13	17.28	20.05	2.46	1.70
Fe	2	16.90	1.71	11.15	12.94	1.98	2.12
Co	2	18.18	1.75	11.70	13.58	2.03	2.07
Ni	2	18.26	1.76	11.74	13.62	2.03	2.07

Table 1: Densidade dos elétrons de condução, vetor de onda de Fermi, energia de Fermi, temperatura de Fermi, velocidade de Fermi e raio r_s para alguns metais. (extraído do Marder, ref. 1).

Uma situação bem diversa ocorre para os semicondutores, em particular os semicondutores tipo blenda-de-zinco como o *GaAs*. Nesse caso, quando dopado tipo- n , os elétrons na banda de condução podem ser descritos por um modelo similar ao do gás de elétrons livres,

$$\varepsilon_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad (38)$$

onde m_c é a massa efetiva desses elétrons. Em outras palavras, os efeitos do potencial dos íons da rede cristalina podem ser expressos de uma forma simples em um modelo de elétrons não-interagentes simplesmente modificando a massa dos elétrons. No caso do *GaAs*, $m_c = 0,067 m_0$, onde m_0 é a massa do elétron. O gás de elétrons nesses materiais é, tipicamente, da ordem de 10^{18} e/cm^3 . Nesses casos, a energia de Fermi é da ordem de alguns meV e a temperatura de Fermi é da ordem da temperatura ambiente. O sistema frequentemente pode ser descrito como estando não-degenerado.

O conceito de massa efetiva é amplamente utilizado. Em metais, podemos incluir, numa aproximação simples, os efeitos das interações elétron-elétron por meio de uma massa efetiva para os elétrons não-interagentes. Nesse caso, a massa efetiva típica atinge valores entre 1 – 2 vezes a massa do elétron. Esse efeito pode ser interpretado como que o elétron a medida que se desloca, carrega uma nuvem eletrônica consigo. Esses valores da massa efetiva permitem que o elétron possa deslocar-se (quase-) livremente pela rede, justificando a aproximação do modelo de elétrons livres (*teoria do líquido de Fermi*). No entanto, temos que ter em mente que essa *estratégia* (de inserir parcialmente os efeitos

da interação elétron-elétron em uma massa efetiva) só se justifica em certas situações, buscando uma primeira aproximação para alguns problemas.

7.3 Calor específico eletrônico

Vamos aplicar o modelo do gás de elétrons livres para calcular a contribuição dos elétrons no calor específico. Vimos que a altas temperaturas, os fônons produzem uma contribuição da ordem de,

$$c_v^{(L)} \cong 3nk_B \quad (39)$$

Esse resultado assemelha-se ao resultado clássico, baseado na equipartição de energia mas pode ser obtido a partir de modelos mais sofisticados, sempre no limite de altas temperaturas. Poderíamos ficar tentados a analisar a contribuição eletrônica, pelo menos a altas temperaturas, utilizando argumentos clássicos. Dessa forma, a contribuição para o calor específico, devido a uma concentração n de elétrons, seria,

$$c_v^{(e)} \cong \frac{3}{2}nk_B \quad (40)$$

onde assumimos um elétron livre por íon e consideramos uma contribuição de $\frac{1}{2}k_B T$ (equipartição de energia) por grau de liberdade da partícula, associado a cada componente x, y, z da sua energia cinética.

Obviamente esse resultado falha. Sabemos que o resultado experimental nessas temperaturas aproxima-se do resultado de Dulong-Petit e a descrição por meio das vibrações clássicas da rede são suficientes. Sabemos também que a contribuição eletrônica só será importante a temperaturas muito baixas, quando o calor específico diminui consideravelmente de valor em relação ao seu valor de saturação e, em particular, sabemos que a uma dependência linear com a temperatura para temperaturas próxima do kelvin, para os metais (único sistemas sólidos para os quais faz sentido utilizarmos essa aproximação).

Essa aproximação, portanto, falha de forma muito mais radical no caso eletrônico do que no caso da rede. Os resultados que já discutimos para o modelo do gás de elétrons livres nos permite já indicar a origem da correção que deve ser feita. Como consequência do princípio de exclusão de Pauli, um elétron para ganhar energia ele deve mudar de estado, indo ocupar um estado de maior energia (maior \vec{k}). Isso só é possível se o estado estiver vazio (desprezando o spin). No entanto, vimos pela distribuição de Fermi-Dirac que, a temperaturas ambientes ou mesmo superiores, apenas uma pequena região dos estados ocupados pode ser excitado termicamente. Os outros elétrons não conseguem adquirir energia suficiente para ocuparem um estado livre. Isso era de se esperar quando se compara a energia de Fermi dos metais, da ordem de 1-10 eV com a energia térmica (25 meV a temperatura ambiente) ou, equivalentemente, a temperatura de Fermi, da ordem de $10^4 K$. Podemos examinar a situação mais quantitativamente lembrando que os elétrons que realmente podem participar das transições (térmicas) são aqueles que estão a uma energia da ordem de μ em torno de ε_F . A densidade eletrônica se escreve,

$$n(\varepsilon) = g(\varepsilon)f(\varepsilon) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^2} \sqrt{\varepsilon} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (41)$$

A densidade eletrônica está esquematizada na fig. 41, onde fica evidenciado que apenas uma parcela dos elétrons da ordem de $k_B T$ em torno de μ contribuem efetivamente para a absorção de calor. Nesse caso, podemos aproximar a contribuição dos elétrons para o calor específico

$$c_v^{(e)} = \frac{\partial E}{\partial T} \cong \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} n k_B T \frac{k_B T}{\mu} \cong \frac{\partial}{\partial T} \frac{3k_B^2 n T^2}{2\varepsilon_F} = \frac{3nk_B^2 T}{k_B T_F} = 3nk_B \frac{T}{T_F} \quad (42)$$

Como a temperatura de Fermi para os metais é da ordem de $10^4 - 10^5$ K, vemos que a contribuição eletrônica para o calor específico não deve ser superior a valores da ordem de 1% do valor de saturação, o que está mais de acordo com os resultados experimentais conhecidos. Além disso, essa aproximação, tão simples quanto pareça, nos dá a dependência correta com a temperatura.

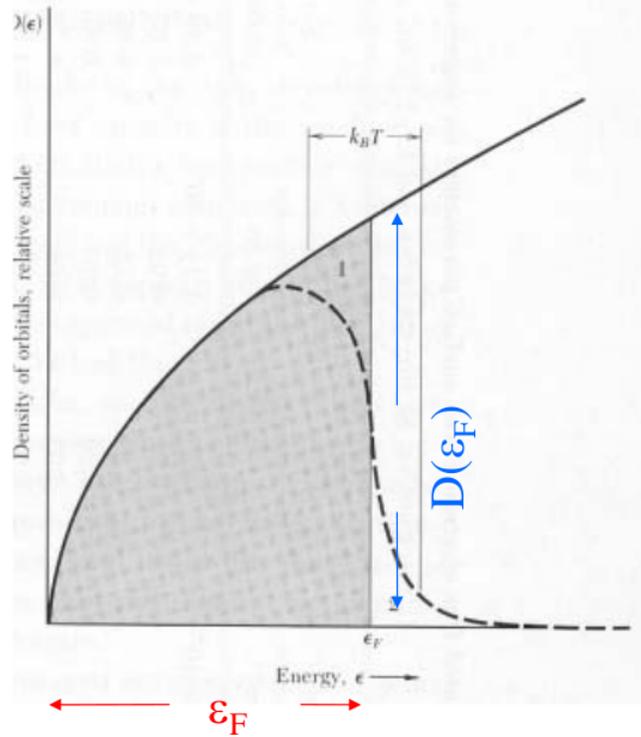


Figure 3: Densidade eletrônica $n(\varepsilon)$. Apenas os elétrons que possuem energia da ordem de $2k_B T$ em torno da energia de μ contribuem efetivamente para o calor específico.

Vamos prosseguir agora calculando a contribuição dos elétrons para o calor específico utilizando o modelo de gás de elétrons livres, mas no limite quântico degenerado, que é o caso real para os metais. Para isso, calculamos a energia térmica necessária para aumentar a temperatura de 0 até T :

$$E_T = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon; T) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon \quad (43)$$

Temos também,

$$n = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon; T) \quad (44)$$

onde E_T é a densidade de energia por unidade de volume e n é a densidade total dos elétrons, que é uma constante do sistema. Podemos escrever, então,

$$c_v^{(e)} = \frac{\partial E_T}{\partial T} = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (45)$$

$$0 = \frac{\partial n}{\partial T} = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (46)$$

que podemos reescrever, multiplicando a eq. 46 por μ ,

$$c_v^{(e)} = \frac{\partial E_T}{\partial T} = \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \mu) g(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (47)$$

Vimos que para temperaturas ambientes, a função de Fermi-Dirac, f , aproxima-se da função degrau. Sua derivada, portanto, deve ter um valor fortemente concentrado em torno de μ , similar a uma função δ (ver fig.).

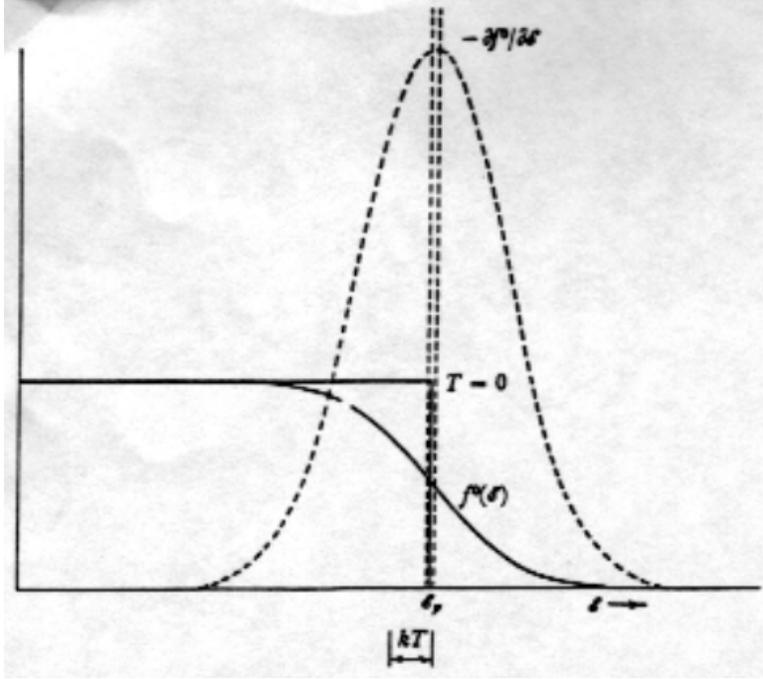


Figure 4: Função de Fermi-Dirac e sua derivada para $T = 0$ e para temperatura finita.

Podemos aproximar então,

$$c_v^{(e)} \cong g(\mu) \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (48)$$

onde,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T^2} \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}}{[e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1]^2} \quad (49)$$

e, substituindo a eq. 4 na eq. 48, e fazendo a substituição de variáveis apropriada ($x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$), temos,

$$c_v^{(e)} = k_B^2 T g(\mu) \int_{-\mu/k_B T}^\infty dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (50)$$

A integral é desprezível para valores $x < -\mu/k_B T$ e podemos aproximar,

$$\int_{-\mu/k_B T}^\infty dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \cong \int_{-\infty}^\infty dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3} \quad (51)$$

de onde temos,

$$c_v^{(e)} \cong \frac{\pi^3}{3} g(\mu) k_B^2 T \quad (52)$$

Esse resultado tem a dependência com a temperatura correta. Importante notar que chegamos até essa expressão sem utilizar explicitamente a dispersão de energia do gás de elétrons livres ou mesmo a forma da densidade de estados. Ela é geral e pode ser utilizada para qualquer modelo que descreva os elétrons não-interagentes. Na verdade, frequentemente ela é utilizada para medir valores da densidade de estados por meio de medidas experimentais do calor específico.

Vamos agora aplicar para o gás de elétrons livres. Utilizando a eq. 21 e lembrando que para os metais, nas temperaturas de interesse para o problema, temos $T \ll T_F$, podemos escrever $\mu \cong \varepsilon_F$. Temos então,

$$c_v^{(e)} \cong \frac{\pi^3}{3} g(\mu) k_B^2 T \cong \frac{\pi^2}{3} \frac{3}{2} n k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (53)$$

que nos dá a contribuição eletrônica para o calor específico para um gás de elétrons livres. Observe-se que esse resultado tem a dependência correta com a temperatura (linear em T) e, na verdade, é muito próximo ao resultado que tínhamos obtido apenas com argumentos físicos (apenas o fator 3 foi substituído por $\pi^2/2$, que é muito próximo). A constante de proporcionalidade é conhecida como *parâmetro de Sommerfeld*, γ , que no nosso caso é

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{n k_B}{T_F} \quad (54)$$

A tabela 2 mostra a comparação entre os valores experimentais com o modelo do gás de elétrons livres. Observamos que mesmo essa aproximação extremamente simples dá resultados bastante satisfatórios. A situação fica mais crítica para metais que contêm a banda- d preenchida ou semi-preenchida e próxima do nível de Fermi. Nesse caso, a densidade de estados difere enormemente da obtida para os elétrons livres devido a alta concentração de estados em torno de uma pequena região de energia. Um exemplo dessa densidade de estados está esquematizado na fig. 5.

O parâmetro γ pode ser expresso em termos da massa dos elétrons, utilizando as expressões 19 e 17:

$$\gamma = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\pi^2}{3} n k_B^2 (3\pi^2 n)^{-2/3} \quad (55)$$

Podemos dizer que $\gamma \propto m$ e que os desvios em relação ao modelo do gás de elétrons livres, quando comparados com os resultados experimentais, podem ser expressos por meio de uma *massa efetiva do calor específico*. A tabela 3 mostra os resultados experimentais para alguns metais comparando com o modelo do gás de elétrons livres e a massa efetiva ajustada para corresponder aos dados experimentais. Observamos que a massa efetiva nesses casos difere pouco ou é da mesma ordem de grandeza que a massa eletrônica. Esse resultado corrobora o modelo simples do gás de elétrons livres, podendo ser ajustado, em alguns casos, por uma massa efetiva que corrige parte das interações elétron-elétron.

Metal	γ_{exp} (10^{-3} J/Mol K ²)	$\frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{theo}}}$
Li	1.7	2.3
Na	1.7	1.5
K	2.0	1.1
Cu	0.69	1.37
Ag	0.66	1.02
Al	1.35	1.6
Fe	4.98	10.0
Co	4.98	10.3
Ni	7.02	15.3

Table 2: Comparação entre valores experimentais do coeficiente γ com resultados teóricos calculados utilizando o modelo do gás de elétrons livres. (extraído do Ibach&Luth, ref. 2)

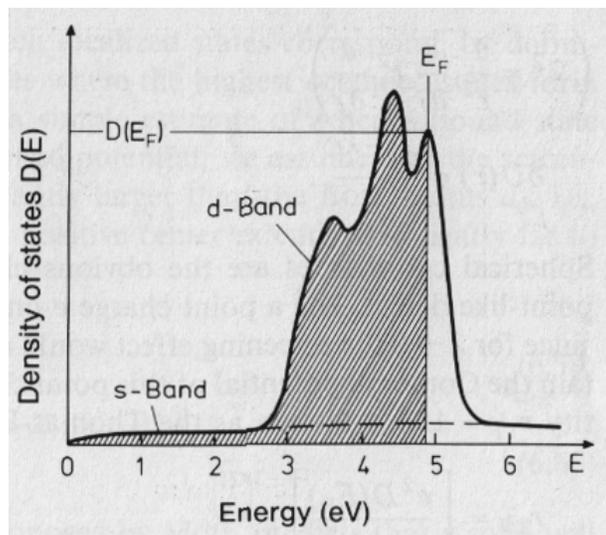


Figure 5: Densidade de estados para um metal de transição com a camada- d semi-preenchida. (extraído do Ibach&Luth, ref. 2)

	γ_{observed}	$\gamma_{\text{calculated}}$	m^{th}/m
Li	1.63	0.749	2.18
Na	1.38	1.094	1.26
K	2.08	1.668	1.25
Rb	2.41	1.911	1.26
Cs	3.20	2.238	1.43
Cu	0.695	0.505	1.38
Ag	0.646	0.645	1.00
Au	0.729	0.642	1.14

(in $\text{mJ}/(\text{mol K}^2)$)

Table 3: Comparação para alguns metais entre os valores do parâmetro γ experimentais e do modelo do gás de elétrons livres e valores da massa efetiva corrigidos para igual os valores experimentais de γ .

Uma situação peculiar acontece com compostos formados por elementos de terras raras. Esses elementos possuem a cadeia f incompleta e próxima do nível de Fermi, em particular, contendo os elementos Ce e U (ver tabela 4 para os elementos de terra rara). Como consequência, há uma alta densidade de estados no nível de Fermi e o elétron “carrega” uma nuvem eletrônica densa, ou seja, sua massa efetiva pode atingir valores muito altos (tipicamente da ordem de 100 – 1000 vezes a massa do elétron). Um exemplo está na fig. 6, que mostra a densidade de estados do $CeRu_2Si_2$ e do $CeNi_2Ge_2$. Esses compostos são chamados de *férmions pesados* (“heavy-fermions”) e apresentam forte correlação eletrônica tendo, como consequência, efeitos estranhos, associados com ordem magnética e supercondutividade.

Ce^{58} $4f^2$ $6s^2$	Pr^{59} $4f^3$ $6s^2$	Nd^{60} $4f^4$ $6s^2$	Pm^{61} $4f^5$ $6s^2$	Sm^{62} $4f^6$ $6s^2$	Eu^{63} $4f^7$ $6s^2$	Gd^{64} $4f^7$ $5d$ $6s^2$	Tb^{65} $4f^8$ $5d$ $6s^2$	Dy^{66} $4f^{10}$ $6s^2$	Ho^{67} $4f^{11}$ $6s^2$	Er^{68} $4f^{12}$ $6s^2$	Tm^{69} $4f^{13}$ $6s^2$	Yb^{70} $4f^{14}$ $6s^2$	Lu^{71} $4f^{14}$ $5d$ $6s^2$
Th^{90} - $6d^2$ $7s^2$	Pa^{91} $5f^2$ $6d$ $7s^2$	U^{92} $5f^3$ $6d$ $7s^2$	Np^{93} $5f^3$ $7s^2$	Pu^{94} $5f^6$ $7s^2$	Am^{95} $5f^7$ $7s^2$	Cm^{96} $5f^7$ $6d$ $7s^2$	Bk^{97}	Cf^{98}	Es^{99}	Fm^{100}	Md^{101}	No^{102}	Lr^{103}

Table 4: Tabela dos elementos terra rara destacando os elementos Ce e U que compõe os principais compostos de fermions pesados.

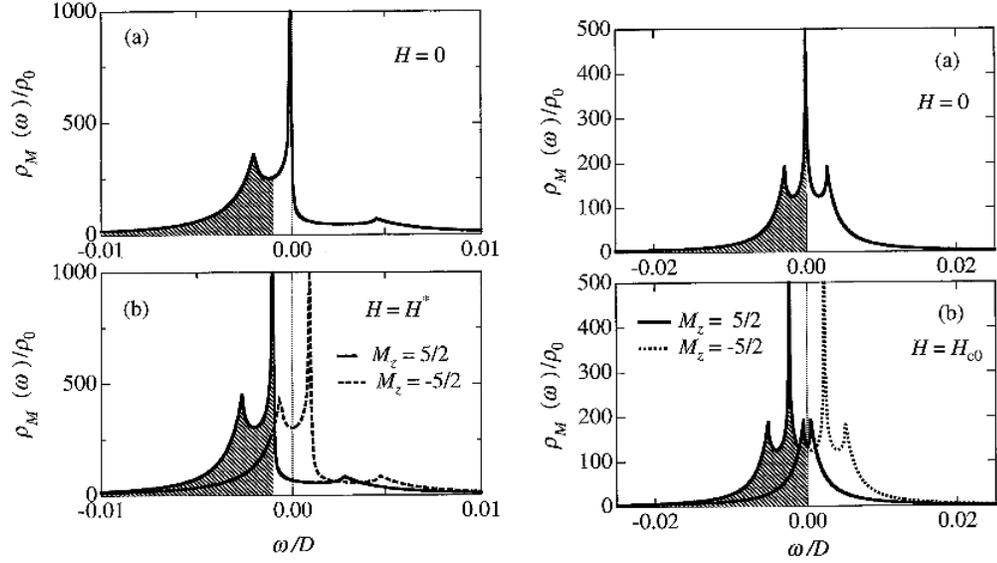


Figure 6: Densidade de estados calculada a $T = 0$ para o (esquerda) $CeRu_2Si_2$ com (a) $H = 0$ e (b) $H = 8,7 T$, e (esquerda) $CeNi_2Ge_2$ com (a) $H = 0$ e (b) $H = 51,8 T$. Observe que no caso do $CeRu_2Si_2$ o nível de Fermi atinge a região de alta densidade somente na presença do campo magnético enquanto que para o $CeNi_2Ge_2$ essa situação ocorre a campo nulo. (Ref. *A Heavy-Fermion State with Singular Density of States*, K. Ohara, K. Hanzawa e K. Yosida, *J. of the Physical Society of Japan* **68**, 521 (1999)).

Nesses casos a discrepância com os valores obtidos pela aproximação do gás de elétrons livres é grande. A tabela 5 mostra os valores de γ para compostos formados com terras raras e que têm a tendência a comportarem-se como fermions pesados. Efetivamente, os altos valores (ordens de grandeza superior em alguns casos) de γ demonstram a forte correlação entre elétrons nesses compostos.

Usually contain U or Ce (f- electron rare earth materials)	$CeCu_2Si_2$	γ mJ/mole K^2 ~1000	Typical values for other metals are ~ 1-10 mJ/(mol K^2) so these have high m th values
	$CeCu_6$	1000	
	$CeAl_3$	1700	
	$CePb_3$	1200	
	UPt_3	450	
	UBe_{13}	1100	
	U_6Fe	24	

Table 5: Valores experimentais e teóricos para o parâmetro γ para compostos contendo terras raras.

References

- [1] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College Publishing International Ed., 1976.